

## HIGH REFRACTIVE INDEX COATING COMPOSITION AND COATED ARTICLE OBTAINED BY THE SAME

Patent Number: JP7325201  
Publication date: 1995-12-12  
Inventor(s): KASHIWAGI HISAYUKI  
Applicant(s):: NIPPON EE R C KK  
Requested Patent:  $\Gamma$  JP7325201  
Application Number: JP19950066183 19950324  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G02B1/10 ; C08J7/04  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PURPOSE:** To provide a coating composition capable of forming a coating film having high resistance to scuffing and wear and frictional resistance, preventable from the generation of interference fringe and capable of dying by adding an OH group containing organic compound to a condensation product of a silicon compound.

**CONSTITUTION:** The coating composition contains 10-70wt.% oxide fine particle such as silica, titanium oxide or cerium oxide, 5-90wt.% epoxy containing silicon compound, 1-45wt.% water or lower alcohol soluble organic compound expressed by a formula,  $R<4>-X-R<5>YH$ , and a hardening catalyst for the epoxy containing silicon compound (in the formula,  $R<4>$  represents univalent hydrocarbon group having at least one of unsaturated group,  $R<5>$  represents  $\geq 2C$  bivalent hydrocarbon group, X represents -O-, -COaO-, -S-, CO-S- or CS-S- and Y represents oxygen atom or sulfur atom). Polyethylene glycol monomethacrylate is exemplified as the compound expressed by the formula.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-325201

(43) 公開日 平成7年 (1995) 12月12日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
G02B 1/10  
C08J 7/04

識別記号 庁内整理番号  
M

F I

技術表示箇所

G02B 1/10

Z

審査請求 未請求 請求項の数15 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平7-66183

(22) 出願日 平成7年 (1995) 3月24日

(31) 優先権主張番号 特願平6-71173

(32) 優先日 平6 (1994) 4月8日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 591057267

日本エーアールシー株式会社  
千葉県市原市姉崎海岸136番

(72) 発明者 栢木 久往

千葉県市原市姉崎海岸136番 日本エー  
ールシー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松永 孝義 (外1名)

(54) 【発明の名称】 高屈折率コーティング組成物と該組成物から得られる被覆物品

(57) 【要約】

【目的】 高屈折率レンズに塗布して干渉縞の発生を抑えることができ、染色可能でしかも深染め可能な、非常に硬度の優れたハードコート膜が得られる被覆組成物と該組成物を塗布した後、硬化して得られる被覆物品を提供すること。

【構成】 (1) シリカ、酸化鉄、酸化チタン、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、酸化亜鉛または酸化スズの少なくともいずれかを含む特定酸化物の微粒子またはそれらの混合物またはそれらの複合酸化物からなる微粒子、(2) エポキシ基含有ケイ素化合物またはその部分加水分解物、(3) 分子中にただ一つのOH基もしくはSH基を有し、さらに分子主鎖中に官能基 (-O-、-CO-O-、-S-、-CO-S-又は-CS-S-) 中の一以上の官能基を含み、さらに一以上の不飽和基を有する有機化合物で水もしくは炭素原子数が4以下の低級アルコールに可溶な有機化合物、(4) エポキシ基含有ケイ素化合物またはその部分加水分解物の硬化触媒を含有する被覆組成物と該組成物を高屈折率基材に塗布、硬化して得られる被覆物品である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) シリカ、酸化鉄、酸化チタン、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、酸化亜鉛または酸化スズの少なくともいずれかを含む特定酸化物微粒子もしくはそれらの混合物またはそれらの複合酸化物からなる微粒子を10～70重量%、(2) エポキシ基含有ケイ素化合物またはその部分加水分解物を5～90重量%および(3) 分子中にただ一つのOH基もしくはSH基を有し、さらに分子主鎖中に官能基—O—、—CO—O—、—S—、—CO—S—、—CS—S—の中の一以上を含み、さらに一つ以上の不飽和基を有する有機化合物で水もしくは炭素原子数が4以下の低級アルコールに可溶性有機化合物を1～45重量%含み、さらに(4) エポキシ基含有ケイ素化合物またはその部分加水分解物の硬化触媒を含有することを特徴とする高屈折率コーティング組成物。

【請求項2】 酸化物は酸化チタン、酸化鉄およびシリカの中の少なくとも一つの酸化物からなる請求項1記載の高屈折率コーティング組成物。

【請求項3】 酸化チタン成分を $TiO_2$ に換算し、酸化鉄成分を $Fe_2O_3$ に換算し、シリカ成分を $SiO_2$ に換算したときの重量比 $Fe_2O_3/TiO_2$ は0.005～1.0の範囲にあることおよび重量比 $SiO_2/(Fe_2O_3+TiO_2)$ が0.001～1.0の範囲にあることを特徴とする請求項2記載の高屈折率コーティング組成物。

【請求項4】 酸化物は酸化チタン、酸化セリウムおよびシリカの中の少なくとも一つの酸化物からなる請求項1記載の高屈折率コーティング組成物。

【請求項5】 酸化チタン成分を $TiO_2$ に換算し、酸化セリウム成分を $CeO_2$ に換算し、シリカ成分を $SiO_2$ に換算したときの重量比 $Fe_2O_3/TiO_2$ は0.005～1.0の範囲にあることとを特徴とする請求項4記載の高屈折率コーティング組成物。

【請求項6】 特定酸化物、それらの混合物またはそれらの複合金属酸化物の各物質の微粒子は、その平均粒径

$$R^a R^2 Si(OR^3)_{4-h-a}$$

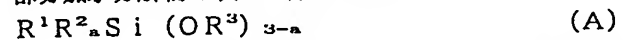
ここで、 $R^2$ と $R^3$ は一般式(A)で定義したものと同一であり、 $R^a$ は炭素原子数1～4のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、炭素原子数6～12のアリール基またはハロゲン化アリール基、炭素原子数5～8のメタクリロキシルアルキル基、炭素原子数2～10のウレイドアルキレン基、芳香族ウレイドアルキレン基、ハロゲン化芳香族アルキレン基、メルカプトアルキレン基のいずれかを表し、 $a$ は0、1または2の整数、 $h$ は0～3の整数を表す、で表される化合物をコーティング組成物中の総固体重量に対して、0～60重量%の量で含有されることを特徴とする請求項1記載の高屈折率コーティング組成物。

【請求項11】 エポキシ基含有ケイ素化合物またはそ

が1～100nmの範囲にあることを特徴とする請求項1記載の高屈折率コーティング組成物。

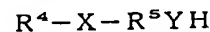
【請求項7】 特定酸化物、それらの混合物またはそれらの複合金属酸化物の各物質の微粒子は、その表面を有機ケイ素化合物で改質されていることを特徴とする請求項1記載の高屈折率コーティング組成物。

【請求項8】 エポキシ基含有ケイ素化合物またはその部分加水分解物は次の一般式(A)



ここで、 $R^1$ は炭素原子数2～12のエポキシ基を含有する基、 $R^2$ は炭素原子数1～6のアルキル基、アリール基、アルケニル基、ハロゲン化アルキル基またはハロゲン化アリール基、 $R^3$ は水素原子もしくは炭素原子数1～4のアルキル基、アシル基、アルキルアシル基をそれぞれ表し、 $a$ は0、1または2を表す、で表されるエポキシ基含有ケイ素化合物またはその部分加水分解物であることを特徴とする請求項1記載の高屈折率コーティング組成物。

【請求項9】 分子中にただ一つのOH基もしくはSH基を有し、さらに分子主鎖中に次の構造式で表される官能基—O—、—CO—O—、—S—、—CO—S—または—CS—S—の中の一つ以上を含み、水もしくは炭素数4以下の低級アルコールに可溶性化合物は一般式



(B)

ここで、 $R^4$ は少なくとも一つの不飽和基を有した1価の炭化水素基で、酸素原子、硫黄原子を含んでもかまわない。また、 $R^5$ は炭素原子2個以上の2価の炭化水素基で酸素原子、硫黄原子を含んでもかまわない。また、

30  $X$ は—O—、—CO—O—、—S—、—CO—S—または—CS—S—を表し、 $Y$ は酸素原子または硫黄原子を表す、で表されることを特徴とする請求項1記載の高屈折率コーティング組成物。

【請求項10】 有機ケイ素化合物またはその部分加水分解物として、一般式(G)



の部分加水分解物の硬化触媒をコーティング組成物中の総固体重量に対して0.001～10重量%含有することを特徴とする請求項1記載の高屈折率コーティング組成物。

【請求項12】 屈折率が1.50以上の透明基材と該基材上に請求項1記載の高屈折率コーティング組成物から形成される硬化膜からなる被覆物品。

【請求項13】 該硬化膜上に形成される無機化合物からなる反射防止膜を備えた請求項12記載の被覆物品。

【請求項14】 基体が1.50以上の屈折率を有するプラスチックレンズであり、コーティング組成物中の微粒子が酸化チタン—酸化鉄—シリカ、酸化チタン—酸化セリウム—シリカの金属酸化物からなる群から選択され

る微粒子であることを特徴とする請求項12記載の被覆物品。

【請求項15】 反射防止膜を硬化膜上に形成したことを特徴とする請求項14記載の被覆物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は高屈折率の非常に硬度の優れたハードコート塗膜が得られるコーティング組成物と該組成物を被覆して得られる被覆物品に関する。

【0002】

【従来の技術】 透明成形体の一種であるプラスチックレンズはガラスレンズに比較し、安全性、易加工性、ファッション性、軽さなどにおいて優れており、またこのレンズに対してのハードコート技術、反射防止技術の開発により、近年急速に普及している。プラスチックレンズに適用するシリカベースのハードコート膜は硬度、耐擦傷性が高いことで注目されているが、屈折率の高いプラスチックレンズが開発され広く普及し始め、ハードコート膜とプラスチックレンズ基材との間の屈折率差が大きくなり膜厚差による干渉縞が発生する現象がある。

【0003】 また、シリカの代わりに、酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化錫等の高屈折率金属酸化物を用いた高屈折率ハードコート膜をプラスチックレンズ、その他の透明成形体に形成させる開発実用化も行われている。

【0004】 特公昭63-37142号公報には酸化アンチモンとエポキシシランからなるハードコート膜、特開平5-2102号公報には酸化チタン、酸化鉄および二酸化ケイ素からなる微粒子とエポキシシランからなるハードコート膜、特開平5-164902号公報には酸化チタン、酸化セリウムおよび二酸化ケイ素からなる微粒子とエポキシシラン、四官能シラン化合物からなるハードコート膜が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、前記、従来の透明基材への高屈折率ハードコート膜はコーティングの後、ほとんど染色できないか、もしくは若干染色できても深染めができなかった。そして、深染めを行うためにはハードコート膜の硬度を低下させる事が必要であった。

【0006】 そこで、本発明の目的は高屈折率基材に塗布した場合に干渉縞の発生を抑えることができるコーティング組成物を提供することである。

【0007】 また、本発明の目的は被覆後に染色可能でしかも深染め可能な、非常に硬度の優れたハードコート膜が得られるコーティング組成物を提供することである。

【0008】 さらに、本発明の目的は光学的に透明な硬化膜が得られるコーティング組成物を提供することである。

【0009】 また、本発明の目的はプラスチックレンズなどの基材に上記コーティング組成物を塗布して得られる被覆物品を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記目的は、次の構成によって達成される。すなわち、(1) シリカ、酸化鉄、酸化チタン、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、酸化亜鉛または酸化スズの少なくともいずれかを含む特定酸化物微粒子もしくはそれらの

10 混合物またはそれらの複合酸化物からなる微粒子を10～70重量%、(2) エポキシ基含有ケイ素化合物またはその部分加水分解物を5～90重量%および(3) 分子中にただ一つのOH基もしくはSH基を有し、さらに分子主鎖中に官能基-O-、-CO-O-、-S-、-CO-S-、-CS-S-の中の一以上を含み、さらに一つ以上の不飽和基を有する有機化合物で水もしくは炭素原子数が4以下の低級アルコールに可溶な有機化合物を1～45重量%含み、さらに(4) エポキシ基含有ケイ素化合物またはその部分加水分解物の硬化触媒を含有する高屈折率コーティング組成物、または、前記コーティング組成物を高屈折率基材に塗布、硬化して得られる被覆物品である。

【0011】 本発明のコーティング組成物に含有される成分について述べる。

(1) 本発明の第一成分は前記特定酸化物の微粒子を単独に分散溶媒に分散したゾルあるいはそれらのゾル化合物、好ましくは少なくとも2種類の前記特定酸化物、もしくはそれと二酸化ケイ素が化学的あるいは物理的に結合した状態の複合金属酸化物からなる微粒子を分散溶媒に分散したゾルを用いることができる。これら複合金属酸化物微粒子はそれぞれの金属酸化物単独微粒子の性能を更に改善するために用いられる。

【0012】 酸化チタンを含む複合酸化物微粒子の例としては酸化チタン、酸化鉄、二酸化ケイ素からなる複合金属酸化物微粒子、あるいは酸化チタン、酸化セリウム、二酸化ケイ素からなる複合金属酸化物微粒子がある。酸化チタン単独の微粒子は耐候性に劣ることが知られており、塗膜にした場合にも耐候性の問題が指摘されている。酸化鉄もしくは酸化セリウムは酸化チタンに比べて吸収波長域が長波長側にあるため、酸化チタンの耐候性を改善する働きがあり、二酸化ケイ素は複合微粒子の安定性を増す働きがあるとされている。

【0013】 例えばTiO<sub>2</sub>を含む複合金属酸化物の例として酸化鉄成分と酸化チタン成分とシリカ成分からなる場合は、酸化鉄成分量をFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算し、酸化チタン成分をTiO<sub>2</sub>に換算し、シリカ成分をSiO<sub>2</sub>に換算したときの重量比Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>=0.005～1.0の範囲にあることが望ましく、前記重量比を0.005以上含有させることにより塗膜の耐候性が更に向上する。また、前記重量比が1.0を超えると塗膜が黄

変したり、透明性が低下する。

【0014】また、重量比  $\text{SiO}_2 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$  が 0.001~1.0 の範囲にあることが望ましく、前記重量比を 0.001 以上にするとゾルの分散安定性が向上する。また、前記重量比が 1.0 を超えると屈折率を高くする効果が小さくなる。

【0015】また、複合金属酸化物が、例えば、酸化セリウム成分と酸化チタン成分とシリカ成分からなる場合は、酸化セリウム成分量を  $\text{CeO}_2$  に換算し、酸化チタン成分を  $\text{TiO}_2$  に換算し、シリカ成分を  $\text{SiO}_2$  に換算したときの重量比  $\text{CeO}_2 / \text{TiO}_2$  が 0.1~1.0 の範囲にあつて、重量比  $\text{SiO}_2 / (\text{CeO}_2 + \text{TiO}_2)$  が 0.05~0.5 の範囲にあることが望ましく、重量比  $\text{CeO}_2 / \text{TiO}_2$  が 0.1 以上であると、塗膜の耐候性が更に向上し、1.0 を超えると塗膜の黄色味が増す。また重量比  $\text{SiO}_2 / (\text{CeO}_2 + \text{TiO}_2)$  が 0.05 以上であると、ゾルの分散安定性が向上し、0.5 を超えると  $\text{CeO}_2$  と  $\text{TiO}_2$  の分散安定性が低下する。

【0016】また、前記特定酸化物、それらの混合物またはそれらの複合金属酸化物の各物質の粒子の平均粒径が 1~100 nm の範囲にあることが望ましい。前記平均粒径が 1 nm 未満の粒子が実質的に製造できなく、また 100 nm を超えると塗膜の透明性が低下する。

【0017】さらに、前記特定酸化物、それらの混合物またはそれらの複合酸化物は有機ケイ素化合物で表面改質することで前記特定酸化物等とマトリックスとの反応性、親和性が向上し、前記特定酸化物等と溶媒との親和性が向上する。このとき、用いられる有機ケイ素化合物としては、

【0018】例えば  $\text{R}_3\text{SiX}$  (R はアルキル基、フェニル基、ビニル基、メタクリロキシ基、メルカプト基、アミノ基、エポキシ基を有する有機基、X は加水分解可能な基) で表される単官能性シラン、例えば、トリメチルメトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、ジフェニルメチルメトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、フェニルジメチルエトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、

【0019】 $\gamma$ -アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルジメチルエトキシシラン、N- $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルジメチルエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジメトキシエトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルジメチルメトキシシラン等であり、

【0020】あるいは  $\text{R}_2\text{SiX}_2$  で表される二官能性シラン、例えば、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、

【0021】 $\gamma$ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルジメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、N- $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルメチルジメトキシシラン等であり、

【0022】あるいは  $\text{RSiX}_3$  で表される三官能性シラン、例えば、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニル ( $\beta$ -メトキシエトキシ) シラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、

【0023】N- $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン等であり、さらに  $\text{SiX}_4$  で表される四官能性シラン、例えば、テトラエチルオルソシリケート、テトラメチルオルソシリケートなどである。

【0024】前記第一成分の有機ケイ素化合物による表面改質は有機ケイ素化合物の加水分解基を加水分解することなく行っても、加水分解した後で行っても良い。

【0025】有機ケイ素化合物の添加量は酸化物または複合酸化物の表面に存在する水酸基の量に応じて、第一成分の微粒子の重量に対して 0.01~0.15 倍の範囲で添加する。

【0026】次に第一成分の分散媒としては、水、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エステル類、ケトン類、アルコール類、セロソルブ類、アミン類、有機カルボン酸類等を用いる。また前記分散媒の 2 種類以上を混合して

も良い。

【0027】例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、2-ブタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチレングリコール、酢酸メチル、酢酸エチル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、アセトン、キシレン、*N*、*N*-ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、ジクロロエタン、トルエンなどである。

【0028】第一成分の分散ゾルは、例えば触媒化成工業(株)製のオプトレイク1130F-2(A-8)

(酸化鉄-酸化チタン-シリカ複合粒子(粒径10nm、配合比率TiO<sub>2</sub>:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub>=80:0.7:19.3)、固形分30%、メタノール分散液)、オプトレイク1130A(A-8)(酸化セリウム-酸化チタン-シリカ複合粒子(粒径10nm、配合比率TiO<sub>2</sub>:CeO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub>=68:17:15)、固形分30%、メタノール分散液)等を用いることができる。

【0029】第一成分の微粒子はコーティング塗膜の屈折率を高くするために用いる。塗膜の屈折率は基板の屈折率±0.03、好ましくは±0.020の範囲に入ると干渉縞の発生が抑えられることが知られている。つまり塗布されるべき透明基板の屈折率によって、その微粒子ゾルの添加量を調整する必要がある。一方、他の塗膜特性を改善するためにも微粒子ゾルの添加量が制約を受ける。

【0030】したがって、第一成分の微粒子はコーティング組成物中の総固形分中の10~70重量%、好ましくは15~60重量%で用いられる。第一成分の微粒子がコーティング組成物中の総固形分中の10重量%未満であると、屈折率を高くする効果が小さくなり、また、70重量%を超えると塗膜にクラックが発生する。

【0031】(2)本発明の第二成分であるエポキシ基含有ケイ素化合物またはその部分加水分解物は次の一般式(A)で表されるエポキシ基含有ケイ素化合物またはその部分加水分解物である。

【0032】



ここで、R<sup>1</sup>は炭素原子数2~12のエポキシ基を含有する基、R<sup>2</sup>は炭素原子数1~6のアルキル基、アリール基、アルケニル基、ハロゲン化アルキル基またはハロゲン化アリール基、R<sup>3</sup>は水素原子もしくは炭素原子数1~4のアルキル基、アシル基、アルキルアシル基をそれぞれ表し、aは0、1または2を表す。

【0033】上記一般式(A)で表されるエポキシ基含有ケイ素化合物は、例えば、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、β-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラ

ン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-(β-グリシドキシエトキシ)プロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルフェニルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルフェニルジエトキシシランである。

【0034】上記本発明の第二成分はコーティング組成物中の総固形分中の5~90重量%、好ましくは10~85重量%で用いられる。第二成分がコーティング組成物中の総固形分中の5重量%未満であると塗膜の染色性が低下し、90重量%を超えると複合酸化物質ゾル添加量が少なくなり、屈折率が高くなる。ない。

【0035】(3)本発明の第三成分である分子中にただ一つのOH基もしくはSH基を有し、さらに分子主鎖中に次の構造式で表される官能基-O-、-CO-O-、-S-、-CO-S-または-CS-S-の中の一つ以上を含み、水もしくは炭素数4以下の低級アルコールに可溶な化合物は次の一般式(B)で表すことができる。

【0036】

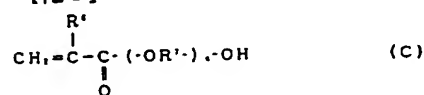


ここで、R<sup>4</sup>は少なくとも一つの不飽和基を有した1価の炭化水素基で、酸素原子、硫黄原子を含んでもかまわない。また、R<sup>5</sup>は炭素原子2個以上の2価の炭化水素基で酸素原子、硫黄原子を含んでもかまわない。また、Xは-O-、-CO-O-、-S-、-CO-S-または-CS-S-を表し、Yは酸素原子または硫黄原子を表す。

【0037】上記一般式(B)であらわされる化合物は、例えば、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリ(ブタンジオール)モノアクリレート、ポリ(ブタンジオール)モノメタクリレート、1,4-ブタンジオールモノビニルエーテル、1,6-ヘキサンジオールモノアクリレート、ジ(アクリロキシエチル)ヒドロキシエチルアミン、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、3-アクリロイルオキシグリセリンモノメタクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシプロパン等である。

【0038】本発明の第三成分の好ましい化合物は次の一般式(C)~(F)に示す化合物である。

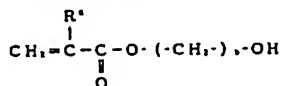
【化1】



ここで、R<sup>6</sup>は水素原子またはメチル基、R<sup>7</sup>は-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-、cは1~9の整数、好ましくは2~

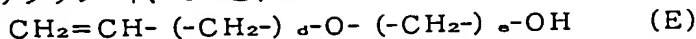
4の整数である。

【0039】上記一般式(C)で表される化合物は、例えば、ジエチレングリコールモノアクリレート、テトラエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、トリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレート、



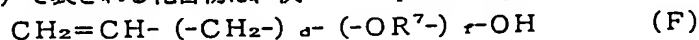
ここで、 $\text{R}^6$ は水素原子またはメチル基、 $b$ は2~10の整数、好ましくは4~6の整数をそれぞれ表す。

【0041】上記一般式(D)で表される化合物は、例えば、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロ



ここで、 $d$ は0または1の整数、 $e$ は4~10の整数をそれぞれ表す。

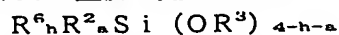
【0043】上記一般式(E)で表される化合物は、例



ここで、 $\text{R}^7$ は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ であり、 $d$ は0または1の整数、 $f$ は2~9の整数である。

【0045】上記一般式(F)で表される化合物は、例えば、ジエチレングリコールモノアリルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテルである。

【0046】上記本発明の第三成分はコーティング組成物中の総固形分中の1~45重量%、好ましくは2~30重量%で用いられる。第三成分がコーティング組成物中の総固形分中の1重量%未満であると、深染めができなく、また、45重量%を超えると塗膜の硬度が低下す



ここで、 $\text{R}^8$ と $\text{R}^9$ は一般式(A)で定義したものと同一であり、 $\text{R}^{10}$ は炭素原子数1~4のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、炭素原子数6~12のアリール基またはハロゲン化アリール基、炭素原子数5~8のメタクリロキシアリル基、炭素原子数2~10のウレイドアルキレン基、芳香族ウレイドアルキレン基、ハロゲン化芳香族アルキレン基、メルカプトアルキレン基のいずれかを表し、 $a$ は0、1または2の整数、 $h$ は0~3の整数を表す。

【0049】一般式(G)の化合物を添加することで得られる塗膜は、その塗膜上にコーティングされる反射防止膜との密着性が向上し、また、塗膜の硬さが増す。この化合物(G)の添加量の調整により得られる塗膜の屈折率の調整も可能となる。

【0050】上記一般式(G)で表される有機ケイ素化合物は、例えば、トリメチルメトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、ジ

テトラエチレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、トリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレートなどである。

【0040】

【化2】

(D)

キシブチルメタクリレート、4-ヒドロキエチルアクリレート、4-ヒドロキエチルメタクリレートである。

【0042】

例えば、4-ヒドロキシブチルアリルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテルである。

【0044】

(F)

る。

【0047】(4)本発明のコーティング組成物は上記第一成分~第三成分の他に後述の硬化触媒を含み、また有機ケイ素化合物またはその部分加水分解物として次の一般式(G)を有する化合物を第四成分として必要に応じて含むことができる。一般式(G)の化合物を添加することで得られる塗膜はその塗膜上にコーティングされる反射防止膜との密着性が向上し、また塗膜の硬さが増す。この化合物(G)の添加量の調整により得られる塗膜の屈折率の調整も可能となる。

【0048】

(G)

フェニルメチルメトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、フェニルジメチルエトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニル( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、

【0051】 $\gamma$ -アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルジメチルエトキシシラン、 $N$ - $\beta$ (アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルジメチルエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジメトキシエトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルジメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチル

30

40

50

ジエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、

【0052】 $\gamma$ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルジメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 $N$ - $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジエトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニル ( $\beta$ -メトキシエトキシ) シラン、

【0053】 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $N$ - $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、テトラエチルオルソシリケート、テトラメチルオルトシリケート等である。

【0054】上記本発明の第四成分はコーティング組成物中の総固形分中の0~60重量%、好ましくは2~45重量%で用いられる。第四成分がコーティング組成物中の総固形分中の60重量%を超えると屈折率を高くすることが困難になる。

【0055】(5) 本発明のコーティング組成物の硬化触媒としては

カルボン酸のアルカリ金属塩およびアンモニウム塩；例えば酢酸ナトリウム、酢酸アンモニウム

アセチルアセトンの金属塩およびアンモニウム塩；例えばアセチルアセトンアルミニウム、アセチルアセトンジルコニウム塩、アセチルアセトンアンモニウム塩

第1~第3級アミン；例えばブチルアミン、ヒドロキシエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルフェニルアミン、ポリアルキレンアミン

過塩素酸の金属塩およびアンモニウム塩；例えば過塩素酸マグネシウム、過塩素酸アンモニウム

エチルアセトアセテートの金属塩

アセチルアセトンとエチルアセトアセテートが配位した金属塩

有機金属塩；例えばナフテン酸亜鉛、オクチル酸錫ルイス酸；例えば $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 等が用いられる。

【0056】本発明のコーティング組成物の硬化触媒としては、前記した化合物と有機メルカプタンやメルカプトアルキレンシランを併用することも可能である。前記硬化触媒の添加時期は混合液調合時でも塗布直前でも良い。硬化触媒の前記添加時期の選択は必要に応じて任意に決定する。また、本発明の硬化触媒はコーティング組成物中の総固形分中の0.001~10重量%用いる。

【0057】(6) 本発明のコーティング組成物の分散媒としてはアルコール類、エーテル類、芳香族炭化水素、エステル類、ケトン類化合物が用いられる。例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、 $n$ -ブタノール、2-ブタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチレングリコール、酢酸メチル、酢酸エチル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、アセトン、キシレン、 $N$ 、 $N$ -ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、ジクロロエタン、トルエンなどが用いられる。

【0058】この希釈用分散媒はコーティング組成物中の総固形分に対して100~800重量%添加して用いる。前記分散媒の添加量が100重量%未満だと、得られる塗膜の膜厚が厚くなり、クラックが生じやすくなる。また前記添加量が800重量%を超えると得られる塗膜の膜厚が薄くなり、塗膜硬度が不十分となる。また、これらの分散媒は前記第一成分の分散媒と兼用しても良い。

【0059】(7) その他本発明のコーティング組成物にはコーティング時のフロー性を改善するためにレベリング剤を添加することができる。例えばポリオキシアルキレンとポリジメチルシロキサンとの共重合体、ポリオキシアルキレンとフルオロカーボンとの共重合体等を用いることができる。上記添加剤はコーティング組成物中の総液重量の0.001~5重量%添加して用いる。その他、必要に応じて、酸化防止剤、耐候性付与剤、着色剤または帯電防止剤も添加可能である。

【0060】好ましい膜厚は0.2~10 $\mu\text{m}$ であり、膜厚が0.2 $\mu\text{m}$ 未満であると硬度が不足、10 $\mu\text{m}$ を超えるとクラックが入りやすくなる。また硬化膜の屈折率は1.48~1.70に調整することができる。

【0061】本発明のコーティング組成物の基材への塗布方法はディップ法、フロー法、スピンナー法、スプレー法等の方法を採用できる。熱処理条件は50~130 $^{\circ}\text{C}$ 、1~10時間が好ましいが、基材の耐熱性により変わる。

【0062】(8) 前記基材は屈折率が1.50以上の

高屈折率樹脂からなる眼鏡用プラスチックレンズ、光学用部材（ガラス製品を含む）、シート、成型物等である。

【0063】屈折率が1.50より高い透明基材としては、例えば、ポリカーボネート（屈折率：1.58）がある。また、各種眼鏡用プラスチックレンズ／公知の公開特許公報により多くの樹脂が提案されている。

【0064】例えば、ポリウレタン樹脂からなるプラスチックレンズ、メタクリル系重合体からなるプラスチックレンズ、アクリル系重合体からなるプラスチックレンズあるいはそれらの併用タイプ等が用いられる。

【0065】ポリウレタン樹脂からなるレンズの例としては三井東圧化学（株）製モノマーMR-6、改良MR-6、MR-7（すべて商標名）を熱硬化してなるレンズ、メタクリル系重合体からなるレンズとしてはトクヤマ（株）製モノマーTS-26（商標名）をラジカル重合してなるレンズ、ウレタン反応とビニル重合反応を併用したレンズとしては三菱瓦斯化学（株）製モノマーML-3（商標名）を重合してなるレンズが用いられる。

【0066】（9）反射防止膜  
ハードコート被膜の上に単層あるいは多層の無機物からなる反射防止膜を設けることにより反射の低減、透過率の向上、耐候性の向上を図ることができる。

【0067】無機物としては、 $\text{SiO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 等を用いて真空蒸着法等によって薄膜を形成する。

【0068】ハードコートの付着性を改善するためにあらかじめレンズ基材をアルカリ処理、酸処理、プラズマ処理、コロナ処理、火炎処理等の前処理を行うことが有効である。

【0069】

【作用】本発明で得られるコーティング組成物を高屈折率基材に塗布、硬化して得られた被膜は、非常に高い耐擦傷性、耐摩擦性を有する一方、干渉縞の発生が抑えられ、しかも深染め可能である。その理由は第三成分のOH基を有する化合物のOH基が有機ケイ素化合物の縮合体の所々に反応してぶら下がりが染料のトラップもしくは通過可能なチャンネルを作ったため、非常に高い耐擦傷性、耐摩擦性を有する一方、深染めが可能となるものと考えられる。

【0070】これに対して、従来の本発明類似のコーティング組成物は、染色可能な有機成分を架橋剤として用いているため有機ケイ素のみによる被膜に比べると相対的に強度が低下する。

【0071】

【実施例】本発明の実施例を説明する。

実施例1

$\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ からなる複合金属酸化物ゾル（固形分30%、メタノール分散ゾル、触媒化成工業（株）製、商標名オプトレイク1130F-2（A-

8) ) 303 gをフラスコに計り取る。そこへ、蒸留水170 gを攪拌しながら添加した。次にγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを191 gとメチルトリメトキシシラン69 gを徐々に添加する。添加終了後さらに2時間攪拌した。

【0072】その後、混合液を攪拌しながら、イソプロピルアルコールを220 g添加し、次に一般式Cで $\text{R}^6$ =メチル基、 $\text{R}^7=\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $c=4$ のポリエチレングリコールモノメタクリル酸エステル（日本油脂（株）製、商標名ブレンマーPE200）を40 g添加した。さらに、硬化触媒として過塩素酸アンモニウムを3 g、フローコントロール剤としてシリコーン界面活性剤（日本ユニカー（株）製、商標名L-7001）を0.4 g添加し、1時間攪拌した。上記混合液を室温で48時間熟成した。

【0073】屈折率1.594のウレタン樹脂からなるプラスチックレンズ（三井東圧化学（株）製モノマーである商標名MR-6を熱重合してなるレンズ）に上記混合液を塗布し、120℃で1時間熱硬化した。得られた塗膜の外見は無色透明であった。付着性は100/100、硬化膜の屈折率は1.58であり、干渉縞はほとんど目立たなかった。また膜厚は1.5~2.0 μmで、SW硬度は4であった。また、5分間染色で透過率が32%になった。

【0074】実施例2

実施例1の $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ からなる複合金属酸化物ゾルを $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-SiO}_2$ からなる複合金属酸化物ゾル（固形分30%、メタノール分散ゾル、触媒化成工業（株）製、商標名オプトレイク1130A（A-8））に代える以外は同じ方法を用いた。結果は表1に示した。

【0075】実施例3

実施例1の $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ からなる複合金属酸化物ゾルを $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ からなる複合金属酸化物ゾル（固形分30%、メタノール分散ゾル、触媒化成工業（株）製、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2=85/15$ ）に代える以外は同じ方法を用いた。結果は表1に示した。

【0076】実施例4

$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ からなる複合金属酸化物ゾル（固形分20%、メタノール分散ゾル、触媒化成工業（株）製、 $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2=8/2$ ）455 gをフラスコに計り取る。そこへ、蒸留水142 gを攪拌しながら添加した。次にγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを191 gとメチルトリメトキシシラン69 gを徐々に添加する。添加終了後さらに2時間攪拌した。

【0077】その後、混合液を攪拌しながらイソプロピルアルコールを100 g添加し、次にブレンマーPE200を40 g添加した。さらに、硬化触媒として過塩素酸アンモニウムを3 g、フローコントロール剤としてL-7001を0.4 g添加し、1時間攪拌した。上記混

合液を室温で48時間熟成した。上記混合液を用いて実施例1と同様に評価した。結果は表1に示した。

#### 【0078】実施例5

実施例1の $TiO_2-Fe_2O_3-SiO_2$ からなる複合金属酸化物ゾルを $Sb_2O_5$ からなる金属酸化物ゾル（固形分30%、メタノール分散ゾル、日産化学工業（株）製、商標名サンコロイド $\kappa$ AMT-130）に代える以外は同じ方法を用いた。結果は表1に示した。

#### 【0079】実施例6

$CeO_2$ からなる金属酸化物ゾル（固形分15%、水分散ゾル、多木化学（株）製、商標名ニードラルU-15）467gをフラスコに計り取る。次に $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン184gを徐々に添加し、加水分解を行った。添加終了後さらに1時間攪拌した。

【0080】その後、混合液を攪拌しながら、イソプロピルアルコールを316g添加し、次にブレンマーPE200を30g添加した。さらに、硬化触媒として過塩素酸アンモニウムを3g、フローコントロール剤としてL-7001を0.4g添加し、1時間攪拌した。上記混合液を室温で48時間熟成した。上記混合液を用いて実施例1と同様に評価した。結果は表1に示した。

#### 【0081】実施例7

オプトレイク1130F-2（A-8）303gをフラスコに計り取る。そこへ、蒸留水170gを攪拌しながら添加した。次に $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン239gを徐々に添加する。添加終了後さらに2時間攪拌した。

【0082】その後、混合液を攪拌しながらメタノールを241g添加し、次にブレンマーPE200を40g添加した。さらに、硬化触媒としてアセチルアセトン金属塩の変性体（ホープ製薬（株）、商標名アセトブーA1（MX））15g、フローコントロール剤としてシリコーン界面活性剤（ダウコーニングアジア（株）製、商標名ペイントッド $\kappa$ 32）を0.4g添加し、1時間攪拌した。上記混合液を室温で48時間熟成した。上記混合液を用いて実施例1と同様に評価した。結果は表1に示した。

#### 【0083】実施例8

オプトレイク1130F-2（A-8）340gをフラスコに計り取る。そこへ、蒸留水122gを攪拌しながら添加した。次に $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン134gとメチルトリメトキシシラン128gを徐々に添加する。添加終了後さらに2時間攪拌した。

【0084】その後、混合液を攪拌しながらエタノールを229g添加し、次にブレンマーPE200を40g添加した。さらに、硬化触媒として過塩素酸アンモニウムを3g、フローコントロール剤としてL-7001を0.4g添加し、1時間攪拌した。上記混合液を室温で48時間熟成した。上記混合液を用いて実施例1と同様に評価した。結果は表1に示した。

に評価した。結果は表1に示した。

#### 【0085】実施例9

オプトレイク1130F-2（A-8）312gをフラスコに計り取る。そこへ、蒸留水120gを攪拌しながら添加した。次に $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン83gとメチルトリメトキシシラン178gを徐々に添加する。添加終了後さらに2時間攪拌した。

【0086】その後、混合液を攪拌しながらエタノールを234g添加し、次にブレンマーPE200を60g添加した。さらに、硬化触媒としてアセチルアセトンアルミニウム9g、フローコントロール剤としてシリコーン界面活性剤（ダウコーニングアジア（株）製、商標名ペイントッド $\kappa$ 57）を0.4g添加し、1時間攪拌した。上記混合液を室温で48時間熟成した。上記混合液を用いて実施例1と同様に評価した。結果は表1に示した。

#### 【0087】実施例10

オプトレイク1130F-2（A-8）310gをフラスコに計り取る。そこへ、蒸留水120gを攪拌しながら添加した。次に $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン189gとメチルトリメトキシシラン34g、さらにジメチルジメトキシシラン27gを徐々に添加する。添加終了後さらに2時間攪拌した。

【0088】その後、混合液を攪拌しながらメタノールを277g添加し、次に一般式Cで $R^6$ =メチル基、 $R^7$ = $CH_2CH_2$ 、 $c=2$ のポリエチレングリコールモノメタクリル酸エステル（日本油脂（株）製、商標名ブレンマーPE90）を30g添加した。さらに、硬化触媒としてアセチルアセトンアルミニウム9g、フローコントロール剤としてL-7001を0.4g添加し、1時間攪拌した。上記混合液を室温で48時間熟成した。上記混合液を用いて実施例1と同様に評価した。結果は表1に示した。

#### 【0089】実施例11

オプトレイク1130F-2（A-8）310gをフラスコに計り取る。そこへ、蒸留水120gを攪拌しながら添加した。次に $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン212gとテトラエチルオルソシリケート58gを徐々に添加する。添加終了後さらに2時間攪拌した。

【0090】その後、混合液を攪拌しながらメタノールを257g添加し、次にブレンマーPE200を30g添加した。さらに、硬化触媒としてアセチルアセトンアルミニウム9g、フローコントロール剤としてペイントッド $\kappa$ 32を0.4g添加し、1時間攪拌した。上記混合液を室温で48時間熟成した。上記混合液を用いて実施例1と同様に評価した。結果は表1に示した。

#### 【0091】実施例12

オプトレイク1130F-2（A-8）247gをフラスコに計り取る。そこへ、蒸留水150gを攪拌しながら

ら添加した。次にγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン210gとフェニルトリメトキシシラン57gを徐々に添加する。添加終了後さらに2時間攪拌した。

【0092】その後、混合液を攪拌しながらメタノールを303g添加し、次にブレンマーPE200を20g添加した。さらに、硬化触媒としてアセトブーA1(MX)15g、フローコントロール剤としてL-7001を0.4g添加し、1時間攪拌した。上記混合液を室温で48時間熟成した。上記混合液を用いて実施例1と同様に評価した。結果は表1に示した。

#### 【0093】実施例13

オプトレイク1130F-2(A-8)310gをフラスコに計り取る。そこへ、蒸留水120gを攪拌しながら添加した。次にγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン211gを徐々に添加する。添加終了後さらに2時間攪拌した。

【0094】その後、混合液を攪拌しながらエタノールを326g添加し、次にブレンマーPE90を20g添加した。さらに、硬化触媒としてアセチルアセトンアルミニウムを9g、フローコントロール剤としてペインタッドκ57を0.4g添加し、1時間攪拌した。上記混合液を室温で48時間熟成した。上記混合液を用いて実施例1と同様に評価した。結果は表1に示した。

#### 【0095】実施例14

オプトレイク1130F-2(A-8)310gをフラスコに計り取る。そこへ、蒸留水120gを攪拌しながら添加した。次にγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン169gとメチルトリメトキシシラン68gを徐々に添加する。添加終了後さらに2時間攪拌した。

【0096】その後、混合液を攪拌しながらIPAを280g添加し、次にブレンマーPE200を20g添加した。さらに、硬化触媒として過塩素酸アンモニウムを3g、フローコントロール剤としてペインタッドκ57を0.4g添加し、1時間攪拌した。上記混合液を室温で48時間熟成した。上記混合液を用いて実施例1と同様に評価した。結果は表1に示した。

#### 【0097】実施例15

オプトレイク1130F-2(A-8)310gをフラスコに計り取る。そこへ、蒸留水120gを攪拌しながら添加した。次にγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン278gを徐々に添加する。添加終了後さらに2時間攪拌した。

【0098】その後、混合液を攪拌しながらIPAを270g添加し、次にブレンマーPE200を8g添加した。さらに、硬化触媒としてアセチルアセトンアルミニウム9g、フローコントロール剤としてペインタッドκ32を0.4g添加し、1時間攪拌した。上記混合液を室温で48時間熟成した。上記混合液を用いて実施例1と同様に評価した。結果は表1に示した。

#### 【0099】実施例16

実施例1の一般式Cで $R^6$ =メチル基、 $R^7=CH_2CH_2$ 、 $c=4$ のポリエチレングリコールモノメタクリル酸エステルを一般式Cで $R^6$ =メチル基、 $R^7=CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$ 、 $c=5$ のポリプロピレングリコールモノメタクリル酸エステル(日本油脂(株)製、商標名ブレンマーPP1000)に代える以外は同じ方法を用いた。結果は表1に示した。

#### 【0100】実施例17

オプトレイク1130F-2(A-8)310gをフラスコに計り取る。そこへ、蒸留水120gを攪拌しながら添加した。次にγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン179gを徐々に添加する。添加終了後さらに2時間攪拌した。

【0101】その後、混合液を攪拌しながらIPAを280g添加し、次にブレンマーPE90を100g添加した。さらに、硬化触媒としてアセチルアセトンアルミニウム9g、フローコントロール剤としてペインタッドκ32を0.4g添加し、1時間攪拌した。上記混合液を室温で48時間熟成した。上記混合液を用いて実施例1と同様に評価した。結果は表1に示した。

#### 【0102】実施例18

実施例1の一般式Cで $R^6$ =メチル基、 $R^7=CH_2CH_2$ 、 $c=4$ のポリエチレングリコールモノメタクリル酸エステルを一般式Dで $R^6$ =水素原子、 $b=4$ の4-ヒドロキシブチルアクリレート(大阪有機工業(株)製、商標名4-HBA)に代える以外は同じ方法を用いた。結果は表1に示した。

#### 【0103】実施例19

実施例1の一般式Cで $R^6$ =メチル基、 $R^7=CH_2CH_2$ 、 $c=4$ のポリエチレングリコールモノメタクリル酸エステルを一般式Eで $d=0$ 、 $b=4$ の4-ヒドロキシブチルビニルエーテル(アイエスエスピー・ジャパン(株)製、商標名ラビキュアーκHBVE)に代える以外は同じ方法を用いた。結果は表1に示した。

#### 【0104】実施例20

実施例1の一般式Cで $R^6$ =メチル基、 $R^7=CH_2CH_2$ 、 $c=4$ のポリエチレングリコールモノメタクリル酸エステルを一般式Eで $d=1$ 、 $b=2$ のエチレングリコールモノアリルエーテル(東京化成工業(株)製)に代える以外は同じ方法を用いた。結果は表1に示した。

#### 【0105】実施例21

実施例1の一般式Cで $R^6$ =メチル基、 $R^7=CH_2CH_2$ 、 $c=4$ のポリエチレングリコールモノメタクリル酸エステルを一般式Fで $d=1$ 、 $f=3\sim4$ のアリル化ポリエーテル(日本油脂(株)製、商標名ユニオックスPKA-5001)に代える以外は同じ方法を用いた。結果は表1に示した。

#### 【0106】実施例22

実施例1の一般式Cで $R^6$ =メチル基、 $R^7=CH_2CH_2$ 、 $c=4$ のポリエチレングリコールモノメタクリル

酸エステルを2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル  
アクリレート(新中村化学工業(株)製、商標名NKエ  
ステル702A)に代える以外は同じ方法を用いた。結  
果は表1に示した。

#### 【0107】実施例23

実施例1の一般式Cで $R^6$ =メチル基、 $R^7$ = $\text{CH}_2\text{C}$   
 $\text{H}_2$ 、 $c=4$ のポリエチレングリコールモノメタクリル  
酸エステルを2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキ  
シプロパン(新中村化学工業(株)製、商標名NKエス  
テル701)に代える以外は同じ方法を用いた。結果は  
表1に示した。

#### 【0108】実施例24

実施例1の一般式Cで $R^6$ =メチル基、 $R^7$ = $\text{CH}_2\text{C}$   
 $\text{H}_2$ 、 $c=4$ のポリエチレングリコールモノメタクリル  
酸エステルをペンタエリスリトールトリアクリレート  
(東亜合成化学(株)製、商標名アロニックスM-30  
5)に代える以外は同じ方法を用いた。結果は表1に示  
した。

#### 【0109】実施例25

実施例1の混合液を屈折率1.594のウレタン樹脂か  
らなるプラスチックレンズ(三井東圧化学(株)製モノ  
マー改良MR-6を熱重合してなるレンズ)に塗布し、  
120℃で1時間熱硬化した。得られたレンズの干渉縞  
はほとんど目立たなかった。その他は実施例1と同様に  
評価した。結果は表1に示した。

#### 【0110】実施例26

実施例1の混合液を屈折率1.59のメタクリル系重合  
体からなるプラスチックレンズ(トクヤマ(株)製モノ  
マーTS-26を熱重合してなるレンズ)に塗布し、1  
20℃で1時間熱硬化した。得られたレンズの干渉縞は  
ほとんど目立たなかった。その他は実施例1と同様に評  
価した。結果は表1に示した。

#### 【0111】実施例27

実施例1の混合液を屈折率1.59のウレタン反応とラ  
ジカル重合を併用した重合体からなるプラスチックレン  
ズ(三菱瓦斯化学(株)製モノマーML-3を熱重合し  
てなるレンズ)に塗布し、120℃で1時間熱硬化し  
た。得られたレンズの干渉縞はほとんど目立たなかつ  
た。その他は実施例1と同様に評価した。結果は表1に  
示した。

#### 【0112】実施例28

実施例1の混合液を屈折率1.60のトリアジン環を主  
成分とするプラスチックレンズK-25(クレハレンテ  
ック(株)製)に塗布し、120℃で1時間熱硬化し  
た。得られたレンズの干渉縞はほとんど目立たなかつ  
た。その他は実施例1と同様に評価した。結果は表1に  
示した。

#### 【0113】実施例29

オプトレイク1130F-2(A-8)433gをフラ  
スコに計り取る。そこへ、蒸留水120gを攪拌しながら

ら添加した。次にγ-グリシドキシプロピルトリメトキ  
シシラン184gを徐々に添加する。添加終了後さらに  
2時間攪拌した。

【0114】その後、混合液を攪拌しながらIPAを2  
10g添加し、次にユニオックスPKA-5001を4  
0g添加した。さらに、硬化触媒としてアセチルアセト  
ンアルミニウム3g、フローコントロール剤としてペイ  
ンタッドK57を0.4g添加し、1時間攪拌した。上  
記混合液を室温で48時間熟成した。

10 【0115】屈折率1.66のポリウレタン樹脂からな  
るプラスチックレンズ(三井東圧化学(株)製モノマー  
である商標名MR-7を熱重合してなるレンズ)に上記  
混合液を塗布し、120℃で1時間熱硬化した。得られ  
た塗膜の屈折率は1.64であり、レンズの干渉縞はほ  
とんど目立たなかった。また膜厚は1.5~2.0μm  
であった。その他は実施例1と同様に評価した。結果は  
表1に示した。

#### 【0116】実施例30

20 オプトレイク1130F-2(A-8)468gをフラ  
スコに計り取る。そこへ、蒸留水120gを攪拌しながら  
添加した。次にγ-グリシドキシプロピルトリメトキ  
シシラン135g、さらに、フェニルトリメトキシシラ  
ン37gを徐々に添加する。添加終了後さらに2時間攪  
拌した。

【0117】その後、混合液を攪拌しながらエタノール  
を188g添加し、次にブレンマーPE400を40g  
添加した。さらに、硬化触媒としてアセトブ-A1

30 (MX)15g、フローコントロール剤としてL-70  
01を0.4g添加し、1時間攪拌した。上記混合液を  
室温で48時間熟成した。上記混合液を用いて実施例2  
9と同様に評価した。結果は表1に示した。

#### 【0118】実施例31

オプトレイク1130F-2(A-8)208gをフラ  
スコに計り取る。そこへ、蒸留水120gを攪拌しながら  
添加した。次にγ-グリシドキシプロピルトリメトキ  
シシランを223gとメチルトリメトキシシラン80g  
を徐々に添加する。添加終了後さらに2時間攪拌した。

【0119】その後、混合液を攪拌しながらイソプロピ  
ルアルコールを315g添加し、次にブレンマーPE2  
40 00を40g添加した。さらに、硬化触媒として過塩素  
酸アンモニウム3g、フローコントロール剤としてL-  
7001を0.4g添加し、1時間攪拌した。上記混合  
液を室温で48時間熟成した。

【0120】屈折率1.56のジアリルフタレート重合  
体を主成分とするプラスチックレンズに上記混合液を塗  
布し、120℃で1時間熱硬化した。得られた塗膜の外  
観は無色透明であった。付着性は100/100であ  
り、硬化膜の屈折率は1.54であり、干渉縞はほとん  
ど目立たなかった。また膜厚は1.7~2.2μmであ  
った。その他は実施例1と同様に評価した。結果は表1

に示した。

【0121】実施例32

実施例1の混合液を屈折率1.56のトリアジン環を主成分とするプラスチックレンズK-23（クレハレンテック（株）製）に塗布し、120℃で1時間熱硬化した。得られたレンズの干渉縞はほとんど目立たなかった。その他は実施例1と同様に評価した。結果は表1に示した。

【0122】上記実施例1～32で得られたプラスチックレンズ基材上に真空蒸着法によりハードコート側からZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>の4層の反射防止膜を形成した。形成された反射防止膜の光学的膜厚は順に約λ/12、λ/12、λ/2、λ/4である。なおλは光の波長520nmである。得られたレンズの評価結果は表2に示した。

【0123】比較例1

グリシドキシプロピルトリメトキシシラン275gをフラスコに計り取り、液温を10℃以下に保持し、攪拌を行いながら0.01規定の塩酸水溶液を63g徐々に添加し、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの加水分解を行った。次に、メタノール298gを加えてさらに1時間攪拌した。次にこの溶液にオプトレイク1130F-2（A-8）350gを添加した。添加終了後さらに1時間攪拌した。さらに硬化触媒として過塩素酸アンモニウムを3g、フローコントロール剤としてL-7001を0.4g添加し、1時間攪拌した。上記混合液を室温で24時間熟成した。上記混合液を用いて実

施例1と同様に評価した。結果は表1に示す。

【0124】比較例2

比較例1のTiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>からなる複合金属酸化物ゾルをTiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>からなる複合金属酸化物ゾルに代える以外は同じ方法を用いた。結果は表1に示す。

【0125】比較例3

比較例1のTiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>からなる複合金属酸化物ゾルをSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>からなる金属酸化物ゾルに代える以外は同じ方法を用いた。結果は表1に示す。

【0126】比較例4

コロイダルシリカ（固形分30%、水分散ゾル、日産化学（株）製、商標名スノーテックスO-40）300gをフラスコに計り取り、冷却攪拌しながらγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン204gを徐々に添加する。添加終了後さらに1時間攪拌した。途中、混合液の昇温がなくなった時点で冷却を止めた。

【0127】その後、混合液を攪拌しながら、イソプロパノールを451g添加し、次にPE90を38g添加した。さらに、過塩素酸アンモニウムを1.5g、フローコントロール剤としてL-7001を0.4g添加し、1時間攪拌した。上記混合液を室温で24時間熟成した。上記混合液を用いて実施例1と同様に評価した。結果は表1に示す。

【0128】

【表1】

10

20

ハードコートレンズの評価結果

	外観	付着性	SW硬度	染色性	干渉縞
実施例1	良好	100/100	4	32%	なし
2	良好	100/100	4	35	なし
3	良好	100/100	4	40	なし
4	良好	100/100	4	41	なし
5	良好	100/100	4	36	なし
6	良好	100/100	4	11	若干あり
7	良好	100/100	4	26	なし
8	良好	100/100	4	34	なし
9	良好	100/100	5	60	若干あり
10	良好	100/100	4	31	なし
11	良好	100/100	4	50	なし
12	良好	100/100	4	40	なし
13	良好	100/100	3	28	なし
14	良好	100/100	4	32	なし
15	良好	100/100	5	62	なし
16	良好	100/100	4	30	なし
17	良好	100/100	4	25	なし
18	良好	100/100	4	48	なし
19	良好	100/100	4	28	なし
20	良好	100/100	4	45	なし
21	良好	100/100	4	30	なし
22	良好	100/100	4	40	なし
23	良好	100/100	4	41	なし
24	良好	100/100	4	41	なし
25	良好	100/100	4	36	なし
26	良好	100/100	4	38	なし
27	良好	100/100	4	40	なし
28	良好	100/100	4	41	なし
29	良好	100/100	4	33	なし
30	良好	100/100	4	34	なし
31	良好	100/100	4	39	なし
32	良好	100/100	4	42	なし
比較例1	良好	100/100	4	89	なし
2	良好	100/100	4	89	なし
3	良好	100/100	4	89	なし
4	良好	100/100	4	32	あり

【0129】上記実施例と比較例に示すように、本発明の第三成分のない比較例1～3のコーティング組成物は、染色がほとんどできず、また比較例4の場合は低屈折率のハードコート層が得られ、干渉縞が生じる。このように本発明の上記実施例のコーティング組成物から得られる塗膜は干渉縞がなく、深染が可能である。

【0130】上記実施例と比較例でのコーティング液の塗布方法は次の通りである。

(1) レンズ基材を8%のNaOH水溶液に30分間浸漬し、十分に水洗した後、乾燥させた。

(2) 各コーティング液を15cm/分の引き上げ速度でディッピングを行った。

(3) 約5分室温乾燥後、120℃で1時間加熱硬化した。

【0131】また、実施例と比較例で得られた塗膜の試験方法は次の通りである。

(1) クロスハッチ試験(ゴバン目試験JISK5400に準拠した)

(2) スチールウール試験スチールウール#0000を用い1kg荷重でこすり、傷の付きぐあいを以下の基準

に基づき相対比較した。

5: 全く傷が付かない、 4: 若干の傷が付く、

3: 傷が付く、 2: ひどい傷が付く、

1: 基材まで傷が付く

(3) 染色性

Brain Power Inc (USA) のBPI GRAYを蒸留水で9%に希釈したものを90℃に加熱し、この水溶液に各コート液を塗布したレンズを5分間浸漬し、その後レンズを取りだし、水洗した。染色後の全光線透過率を測定し、染色性を比較した。

(4) 干渉縞

MIDWEST SCIENTIFIC CO. (USA) の単色ランプ UNILAMPを用いてコート後のレンズの干渉縞を目視観察した。

(5) 耐候性コート後のレンズの耐候性試験をキャノン

アーケウエザオメータで行った。この試験は68±3℃のブラックパネル温度で16分/2時間のサイクルで水をスプレーしながら248時間照射し、その後のクロスハッチテストおよび外観を表2に示す。

[0132]

[表2]

反射防止膜付きレンズの評価結果

	初期性能			耐成試験後	
	外観	付着性	SW硬度	外観	付着性
実施例1	良好	100/100	5	良好	100/100
2	良好	100/100	5	良好	100/100
3	良好	100/100	5	良好	100/100
4	良好	100/100	5	良好	100/100
5	良好	100/100	5	良好	100/100
6	良好	100/100	5	良好	100/100
7	良好	100/100	5	良好	100/100
8	良好	100/100	5	良好	100/100
9	良好	100/100	5	良好	100/100
10	良好	100/100	5	良好	100/100
11	良好	100/100	5	良好	100/100
12	良好	100/100	5	良好	100/100
13	良好	100/100	5	良好	100/100
14	良好	100/100	5	良好	100/100
15	良好	100/100	5	良好	100/100
16	良好	100/100	5	良好	100/100
17	良好	100/100	5	良好	100/100
18	良好	100/100	5	良好	100/100
19	良好	100/100	5	良好	100/100
20	良好	100/100	5	良好	100/100
21	良好	100/100	5	良好	100/100
22	良好	100/100	5	良好	100/100
23	良好	100/100	5	良好	100/100
24	良好	100/100	5	良好	100/100
25	良好	100/100	5	良好	100/100
26	良好	100/100	5	良好	100/100
27	良好	100/100	5	良好	100/100
28	良好	100/100	5	良好	100/100
29	良好	100/100	5	良好	100/100
30	良好	100/100	5	良好	100/100
31	良好	100/100	5	良好	100/100
32	良好	100/100	5	良好	100/100

【発明の効果】本発明により、コーティング組成物を高屈折率の基材に塗布硬化して得られた被膜は、非常に高い耐擦傷性、耐摩擦性を有する一方、干渉縞の発生が抑

えられ、しかも深染め可能である。こうして、上記優れた性質を有する被覆物品が得られる。